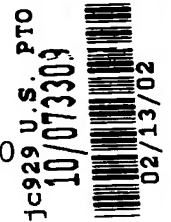


511.41182X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): HIRAI, et al.
Serial No.: Not yet assigned
Filed: February 13, 2002
Title: RESIN COMPOSITION, AND USE AND METHOD FOR
PREPARING THE SAME
Group: Not yet assigned



EX. 9.
3/14/02
#2

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

February 13, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 38553/2001, filed February 15, 2001.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

Carl I. Brundidge
Registration No. 29,621

CIB/alb
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

1c929 U.S. PTO
10/073309
02/13/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-038553

出 願 人

Applicant(s):

日立化成工業株式会社

2001年11月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3099005

【書類名】 特許願

【整理番号】 KP-10074

【提出日】 平成13年 2月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社下館事業所内

【氏名】 平井 康之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社下館事業所内

【氏名】 武田 良幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社下館事業所内

【氏名】 大堀 健一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社下館事業所内

【氏名】 鴨志田 真一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社下館事業所内

【氏名】 垣谷 稔

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社下館事業所内

【氏名】 阿部 紀大

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社下館事業所内

【氏名】 鈴木 宏典

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078662

【弁理士】

【氏名又は名称】 津国 肇

【電話番号】 03(3502)7212

【選任した代理人】

【識別番号】 100075225

【弁理士】

【氏名又は名称】 篠田 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100113653

【弁理士】

【氏名又は名称】 東田 幸四郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023836

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

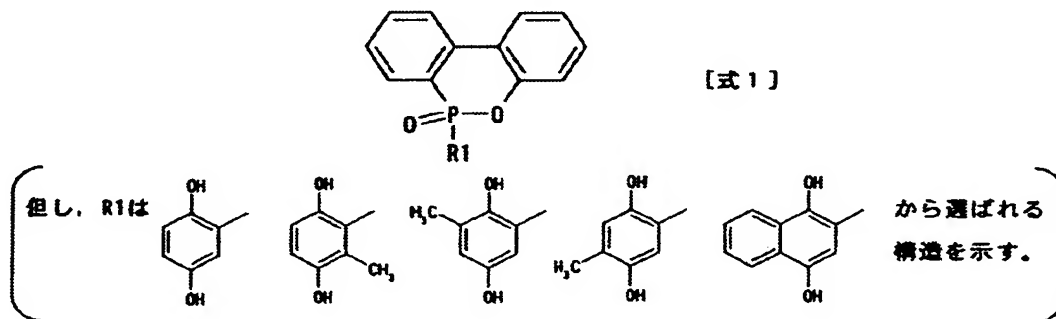
【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物およびその用途ならびにそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂、アミン系硬化剤、式 1 に示す構造の有機リン化合物および有機溶剤を含む樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂と前記有機リン化合物とを 5 0℃ 以下の温度で配合することを特徴とする樹脂組成物。

【化 1】



【請求項 2】 前記エポキシ樹脂が、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂またはジシクロペンタジエン変性ノボラックエポキシ樹脂から選ばれるエポキシ樹脂の 1 種以上を、全エポキシ樹脂に対して 3 0 重量%以上含む、請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 前記アミン系硬化剤の配合量が、エポキシ樹脂のエポキシ基に対して 0. 3 ～ 0. 6 当量である、請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 前記アミン系硬化剤がジシアンジアミドである、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 前記有機リン化合物の配合量が、有機溶剤を除く有機固形分に対して 5 ～ 3 0 重量%である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 前記有機リン化合物が 1 0 - (2, 5 - ジヒドロキシフェニル) - 9, 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサー - 1 0 - ホスファフェナントレン - 1 0 - オキシドである、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 前記樹脂組成物が、さらに 1 種以上の無機質充填剤を、有機溶剤を除く固形分に対して 1 0 ～ 5 0 重量% 含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 前記無機質充填剤が水酸化アルミニウムである、請求項 7 記載の樹脂組成物。

【請求項 9】 前記無機質充填剤の一部がモリブデン酸亜鉛で処理されている、請求項 7 または 8 記載の樹脂組成物。

【請求項 1 0】 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物を基材に含浸させ、乾燥させたプリプレグ。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 記載のプリプレグと金属箔とからなる積層板。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物を絶縁基材に用いたプリント配線板。

【請求項 1 3】 エポキシ樹脂、アミン系硬化剤、式 1 に示す構造の有機リン化合物および有機溶剤を含む樹脂組成物の製造方法であって、前記エポキシ樹脂と前記有機リン化合物とを 5 0 ℃ 以下の温度で配合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 1 4】 エポキシ樹脂、アミン系硬化剤、式 1 に示す構造の有機リン化合物および有機溶剤を含む樹脂組成物の製造方法であって、前記エポキシ樹脂と前記アミン系硬化剤とをあらかじめ有機溶剤中で 8 0 ～ 1 4 0 ℃ で反応させ、両者を無溶剤下で相溶し得る状態とした後、この反応物に前記有機リン化合物を 5 0 ℃ 以下の温度で配合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 1 5】 前記樹脂組成物がさらに無機質充填剤を含む、請求項 1 3 または 1 4 記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 1 6】 請求項 1 3 ～ 1 5 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物を樹脂ワニスとし、これを基材に含浸させ乾燥させるプリプレグの製造方法。

【請求項 1 7】 請求項 1 6 記載のプリプレグに金属箔を重ね、加熱・加圧して積層一体化する積層板の製造方法。

【請求項 1 8】 請求項 1 7 記載の積層板の金属箔の不要な部分をエッチング除去するプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂組成物およびこれを用いた電気絶縁用のプリプレグ、積層板、プリント配線板、ならびにこれらの製造方法に関する。なお、本発明における積層板は、その片面または両面を金属箔で被覆した積層板、すなわち金属張積層板を含む。

【0002】

【従来の技術】

近年、電気絶縁用のプリプレグ、積層板、およびプリント配線板は、環境問題の高まりにより、廃棄時あるいは焼却時に有害物質を環境中に排出しないことが求められている。そのため、燃焼時にいわゆるダイオキシン問題が発生することを避ける目的で、ハロゲン系難燃剤を含有しないことを特徴とした製品が増加している。ハロゲン系難燃剤の代替難燃剤としては、金属水酸化物系、リン系、メラミン変性樹脂系等が用いられているが、特にリン系難燃剤は、少量で高い難燃効果が得られることから有用である。

【0003】

しかし、リン系難燃剤として実用に供せられる化合物は、赤リン、リン酸塩、リン酸エステル等であり、これらは燃焼時に有毒なホスフィンガスを放出したり、加水分解により積層板、プリント配線板の耐熱性や耐薬品性を低下させるという問題がある。このような問題に対して、特開平4-11662号公報および特開2000-80251号公報には、リン酸エステルとは異なる構造を有し、分子内にエポキシ樹脂と容易に反応し得るフェノール性水酸基を有する有機リン化合物とエポキシ樹脂との反応物が例示されている。この反応物は、耐熱性や耐薬品性を低下させることがなく、ハロゲン系難燃剤を含まない難燃性の樹脂組成物および積層板、プリント配線板の製造が可能であるとされている。しかし、これらに示されるフェノール性水酸基を有する有機リン化合物とエポキシ樹脂との反応物は、エポキシ樹脂および有機リン化合物が共に多官能性であり、それゆえに、反応物には架橋構造が生じやすく、反応度を制御することが非常に困難である

。また、エポキシ樹脂と有機リン化合物の反応によりエポキシ基が消費されるため、反応物のエポキシ当量が非常に大きくなり硬化性が低下するという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、ハロゲン系難燃剤を含まずに十分な難燃性を有し、耐熱性、耐薬品性が良好で、かつ配合時に、エポキシ樹脂が反応で消費されて反応安定性や硬化性に問題を生じないような樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、この樹脂組成物を使用するプリプレグ、積層板およびプリント配線板およびこれらの製造方法を提供することを目的とする。

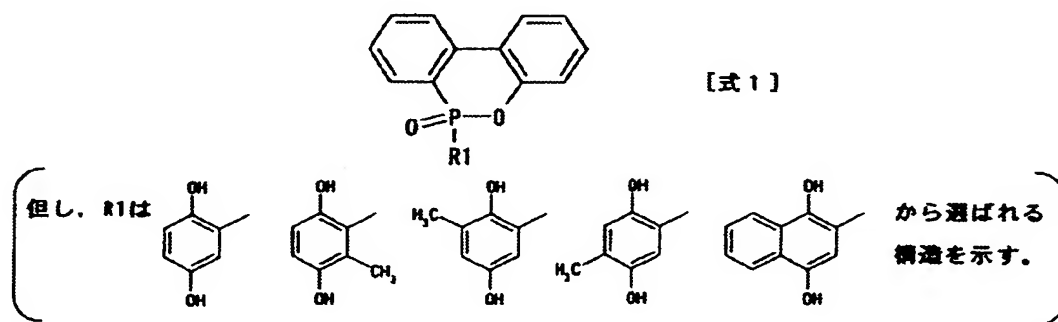
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に向けて鋭意検討した結果、以下の発明を見出すに至った。すなわち、本発明は、エポキシ樹脂、アミン系硬化剤、式2に示す構造の有機リン化合物および有機溶剤を含み、前記エポキシ樹脂と前記有機リン化合物とを50℃以下の温度で配合した樹脂組成物である。また本発明は、この樹脂組成物を用いたプリプレグ、積層板、プリント配線板、ならびにこれらの製造法である。

【0006】

【化2】



【0007】

すなわち本発明の樹脂組成物は、プリプレグの作製に供されるまで、エポキシ樹脂と式 2 に示す有機リン化合物との間の反応を抑制した組成物であることを特徴とする。配合中に、エポキシ樹脂と式 2 に示す有機リン化合物との間に反応が生じると、エポキシ当量が増加し、樹脂のゲル化時間の変動が大きくなり、硬化性が安定しない。このように、配合時に、両成分の反応性を抑制するためには、配合工程において、温度を 50℃ 以下に保つ必要がある。なお、エポキシ樹脂と式 2 に示す有機リン化合物との間で反応が起こっているか否かは、高速液体クロマトグラフィー等の汎用分析機器によって確認できる。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

本発明において樹脂組成物に含有されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル樹脂、グリシジルアミン樹脂、複素環式エポキシ樹脂、たとえばトリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルヒンダトインなど、およびこれらのエポキシ樹脂を種々の反応性モノマーで変性した変性エポキシ樹脂が使用できる。また、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタンを使用することもできる。

【 0 0 0 9 】

これらのエポキシ樹脂は、単独でも使用でき、また 2 種類以上のエポキシ樹脂を適宜組み合わせて使用することもできる。なかでも、電気電子材料用途に適用するために、高い耐熱性や信頼性が必要であることから、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、およびジシクロペンタジエン変性ノボラックエポキシ樹脂が好ましく、これらの 1 種以上を全エポキシ樹脂に対して 30 重量%以上用いることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

また、アミン系硬化剤としては、鎖状脂肪族アミン、たとえばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミ

ン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミンなど；環状脂肪族アミン、たとえばイソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル）メタン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス（3-アミノプロピル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカンなど；芳香族アミン、たとえばキシレンジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなど；を使用することができる。

【0011】

これらのアミン系硬化剤は、単独でも使用でき、また2種類以上のアミン系硬化剤を適宜組み合わせて使用することもできる。なかでも、ジシアンジアミドが硬化性および硬化物の物性の点で好ましい。

【0012】

また、式2に示す構造の有機リン化合物としては、10-（2, 5-ジヒドロキシフェニル）-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-（2, 5-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル）-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-（2, 5-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル）-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-（2, 5-ジヒドロキシ-4-メチルフェニル）-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-（1, 4-ジヒドロキシ-2-ナフチル）-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドなどを使用することができる。なかでも、難燃性の点で、10-（2, 5-ジヒドロキシフェニル）-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドが好ましい。

【0013】

本発明の樹脂組成物におけるエポキシ樹脂、アミン系硬化剤、式2に示す構造の有機リン化合物および有機溶剤の構成比は、これらを硬化して得られる硬化物の特性、特に耐熱性、吸湿性、難燃性等を良好に保つ観点から定められる。アミ

ン系硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂のエポキシ基に対して、0.3～0.6当量であり、また式2に示す構造の有機リン化合物の配合量は、有機溶剤および無機質成分を除く有機固形分中に5～30重量%配合されることが好ましい。

【0014】

なお、アミン系硬化剤の当量とは、硬化剤1モル当りに存在する窒素原子と結合する活性水素のモル数で定義され、たとえばアミン系硬化剤がジシアンジアミドの場合は、1モルで4当量とみなされる。アミン系硬化剤の配合量がこの範囲にあると、硬化物の架橋密度が維持できるとともに、硬化物の吸湿率が抑えられるので、プリント配線板製造工程で回路を形成した金属箔のふくれや層間剥離等の問題を回避できる。

【0015】

また、式2に示す構造の有機リン化合物の配合量が、上記範囲にあると、難燃性を発揮することができ、また成形硬化過程で未反応生成物が硬化物中に残留することがないので、耐薬品性を維持することができる。

【0016】

有機溶剤の種類と量については、樹脂組成物を構成するエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を均一に溶解し、プリプレグを作製するのに適正な粘度と揮発性を有している溶剤であれば、特に限定されるものではない。なかでも、これらの要件を満たし、かつ、価格、取扱い性、安全性の観点から、メチルエチルケトン、2-メトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールなどが好ましく、有機溶剤を含む樹脂組成物総量に対し10～50重量%使用することが好ましい。

【0017】

また本発明の樹脂組成物は、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の種類によっては、プリプレグ製造時に有機溶剤が揮発した後、両者が相分離しアミン系硬化剤が析出する場合がある。このような場合、そのまま成形硬化を行っても均一な硬化物が製造できない可能性が高い。そのために、組成物を配合する前に、あらかじめ、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤とを有機溶剤中で80～140℃で反応させ、両者を無溶剤下で相溶し得る性状とすることで、均一な硬化物を与える樹脂組

成物を得ることができる。エポキシ樹脂のエポキシ基とアミン系硬化剤のアミノ基の間に部分的に結合が生じ、これが両者の相溶化剤として働くことが理由と考えられる。反応温度がこの範囲にあると、反応速度が十分に得られ、かつ制御可能であるので、生産性の点で好ましい。また、この工程では、反応促進剤を適宜添加することもできる。なお、式 2 に示す構造の有機リン化合物をこのような混合物に加える際は、この反応を先に行った後に、50℃以下の温度で前記有機リン化合物を混合する。

【 0 0 1 8 】

本発明の樹脂組成物は、式 2 に示す有機リン化合物を配合する工程において、配合温度を 50℃以下に保つことによって製造できる。エポキシ樹脂と式 2 に示す有機リン化合物の間の反応は、特開平 4 - 1 1 6 6 2 号公報に示されるように、反応触媒を添加して 100℃以上に加熱することによって進行するが、これより低温であっても、反応は徐々に進む。しかし、両者の配合温度を 50℃以下に保つことにより、両者の反応を実質的にほぼ完全に抑止することができる。両者の反応の有無は、高速液体クロマトグラフィー等の汎用分析機器によって確認でき、本発明に示す製造方法では、反応率、すなわち反応した有機リン化合物量／配合した有機リン化合物の比は 0.5%以下である。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の樹脂組成物は、難燃性をより高める目的や高剛性化、低熱膨張化の目的で、無機質充填剤を含有することもできる。その含有量は、これらの目的を発現させる必要性と、樹脂組成物から製造される積層板やプリント配線板の接着性や加工性を維持するという制約から、有機溶剤を除く固形分、すなわち無機質充填剤を含む樹脂固形分に対して 10～50 重量%であることが好ましい。また、無機質充填剤には、シリカ、タルク、マイカ、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどの非ハロゲン化合物であって、積層板、プリント配線板の特性を劣化させないものであれば特に限定されない。また、無機質充填剤は、単独でも、2 種以上を併用して使用することもできる。なかでも、難燃性を向上させる働きを有する水酸化アルミニウムが好ましく、これを 10～50 重量%添加することが最も好ましい。また、難燃性をさらに向上させるために、含

有させる無機質充填剤の一部を、モリブデンまたは亜鉛化合物で被覆処理することが有効であり、両者の利点を併せ持つモリブデン酸亜鉛によって被覆処理を行うことがより好ましい。

【 0 0 2 0 】

また本発明の樹脂組成物には、これら以外に、他の難燃剤や顔料、接着助剤、酸化防止剤および硬化促進剤などを含有させることができる。それぞれ公知の化合物、たとえば、硬化促進剤では各種イミダゾール類（２－エチル－４－メチルイミダゾールなど）、を使用することができる。非ハロゲン化合物であって、積層板、プリント配線板特性を低下させない化合物、含有量であれば特に限定されない。

【 0 0 2 1 】

本発明の樹脂組成物は、ガラスクロス等の基材に含浸し、乾燥させることによって、プリプレグを作製することができる。また、このプリプレグに金属箔を重ね合せ、加熱・加圧して積層一体化することにより積層板を製造することができる。さらに、この積層板の金属箔の不要な部分をエッチング除去することによって、プリント配線板を製造することもできる。これらプリプレグ、積層板、プリント配線板の製造においては、当該業界における通常の塗工、積層、回路加工工程を適用することができ、これにより高耐熱性、高難燃性、高信頼性でかつハロゲン系難燃剤を含有しない積層板およびプリント配線板が得られる。

【 0 0 2 2 】

【実施例】

以下に本発明の実施例およびその比較例を用いて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

実施例および比較例において、エポキシ樹脂、アミン系硬化剤、式 2 に示す有機リン化合物およびその他の配合化合物として、下記に示すものを用いた。積層板、プリプレグを構成するガラス布、銅箔などについては、特に記載したものを除き、化学工業および電子工業分野において一般的に用いられる材料類を用いた。

【0024】

- ・エポキシ樹脂A：ジャパン・エポキシ・レジン（株）製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、商品名：154（エポキシ当量178）
- ・エポキシ樹脂B：大日本インキ化学工業（株）製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、商品名：N-673（エポキシ当量210）
- ・エポキシ樹脂C：大日本インキ化学工業（株）製、ジシクロペンタジエン変性ノボラック型エポキシ樹脂、商品名：HP-7200（エポキシ当量260）
- ・エポキシ樹脂D：ジャパン・エポキシ・レジン（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、商品名：1001（エポキシ当量475）
- ・アミン系硬化剤A：日本カーバイド（株）製、ジシアンジアミド
- ・有機リン化合物A：三光（株）製、10-（2，5-ジヒドロキシフェニル）-9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド
- ・有機リン化合物B：大八化学工業（株）製、トリフェニルホスフェート
- ・2-エチル-4-メチルイミダゾール：四国化成工業（株）製、商品名：2E4MZ
- ・水酸化アルミニウム：住友化学工業（株）製、商品名：CL-303
- ・モリブデン酸亜鉛処理タルク：日本シャーウィン・ウィリアムス（株）製、商品名：911C

【0025】

積層板およびプリント配線板の特性評価は以下にして行った。

難燃性については、UL-94 垂直法による燃焼時間により評価し、平均燃焼時間5秒以下、かつ最大燃焼時間10秒以下をV-0、平均燃焼時間10秒以下、かつ最大燃焼時間30秒以下をV-1、それ以上燃焼した場合をHBで分類した。

【0026】

その他の積層板特性、たとえば銅箔引き剥がし強さ、ガラス転移温度、絶縁抵抗、吸湿はんだ耐熱性、耐薬品性については、JISC6481に基づき評価した。

吸湿はんだ耐熱性の評価は、○：変化なし、△：ミーズリングまたは目浮き発生、×：ふくれ発生、で判定した。

ワニスの硬化性は、160℃のホットプレート上に、0.5ccのワニスを滴下し、直径1mmの棒で攪拌しゲル化するまでの時間（ゲル化時間）で評価した。

【0027】

また、ワニス中の有機リン化合物の反応率は、高速液体クロマトグラフィーを用い、以下の条件で、内部標準法により、配合前に対するピーク面積の減少率を求め、これを反応率として評価した。

- ・カラム：ジーエルサイエンス製ODS-2型逆相カラム、
- ・展開液：水／テトラヒドロフラン（70／30）混合液、
- ・検出器：紫外吸光光度計280nm

【0028】

また、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の無溶剤下での相溶性は、樹脂組成物の配合時に溶剤可溶成分のみを混合した時点で一部を採取し、透明なガラス板上に滴下し、160℃10分乾燥させて有機溶剤を揮発させ、これを光学顕微鏡で100倍に拡大して観察して、アミン系硬化剤析出物の有無を目視にて確認した。

【0029】

実施例1

表1に示す配合により、積層板用樹脂組成物を作製した。配合時の液温度は35℃であった。室温にて5日間経過後、この樹脂組成物をガラスクロス（厚さ0.2mm）に含浸させ、160℃で4分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグを4枚重ね、その両面に18μmの銅箔を重ね、185℃、圧力4MPaの条件にて80分間加熱加圧成形して、厚さ0.8mmの両面銅張積層板を作製した。プリプレグ作製直前に樹脂組成物の一部を採取し、ゲル化時間、有機リン化合物の反応率、およびエポキシ樹脂とアミン系硬化剤の無溶剤下での相溶性を測定した。またこの積層板の特性を評価した。これらの結果を表2に示す。

【0030】

実施例2、3

実施例1と同じ配合、同じ工程で、同様にして樹脂組成物を作製した。ゲル化

時間および有機リン化合物の反応率を測定し、実施例 1 と併せてそのバラツキを確認した。

【 0 0 3 1 】

実施例 4、5

表 1 に示す配合により、実施例 1 と同様にして積層板用樹脂組成物を作製し、室温にて 5 日間経過後、樹脂組成物からプリプレグおよび積層板を作製した配合時の液温度、ワニスゲル化時間、有機リン化合物の反応率、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の無溶剤下での相溶性、および積層板特性を表 2 に示す。

【 0 0 3 2 】

実施例 6 ～ 8

表 1 に示す配合のうち、まずエポキシ樹脂、アミン系硬化剤、硬化促進剤、有機溶剤のみを配合し、100℃で 2 時間反応させた。冷却後、有機リン化合物および無機質充填剤を混合し、樹脂組成物を作製した。さらに、室温にて 5 日間経過後、この樹脂組成物を用いて、プリプレグおよび積層板を作製した。有機リン化合物配合時の液温度、ワニスゲル化時間、有機リン化合物の反応率、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の無溶剤下での相溶性、および積層板特性を表 2 に示す。

【 0 0 3 3 】

実施例 9

実施例 1 と同様にして、表 1 に示す配合で樹脂組成物を作製した。すなわち、無機質充填剤として、水酸化アルミニウムに加え、モリブデン酸亜鉛処理タルクを配合した。また、室温にて 5 日間経過後、この樹脂組成物からプリプレグおよび積層板を作製した。配合時の液温度、ワニスゲル化時間、有機リン化合物の反応率、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の無溶剤下での相溶性、および積層板特性を表 2 に示す。

【 0 0 3 4 】

実施例 1 0

実施例 1 で作製した両面銅張積層板の表面に、サブトラクティブ法により回路形成（テストパターン）を行った。さらに、作製した 2 枚の回路付き両面銅張積層板表面を、接着性を向上させるために酸化粗化处理し、実施例 1 で作製したブ

リプレグ 2 枚を挟んで重ね合せ、さらにその外側にリプレグ 2 枚と $18\mu\text{m}$ 厚さの銅箔を重ねて、実施例 1 と同様にして積層プレスして内層回路付き 6 層プリント配線板を作製した。このプリント配線板に、公知の方法を用いて外装回路加工、スルーホール形成、レジストインク印刷、部品実装を行った。このプリント配線板は、通常の製造工程において問題なく製造できることを確認した。

【 0 0 3 5 】

実施例 1 1 ~ 1 6

実施例 1 0 と同様に、実施例 4 ~ 9 で作製したリプレグおよび積層板を用いて、プリント配線板を作製した。いずれの場合も、通常のプリント配線板の製造工程において問題なく製造できることを確認した。

【 0 0 3 6 】

比較例 1

表 1 に示す、実施例 1 と同じ配合で、かつ使用材料の溶解性を促進し作業効率を高めるために、配合時に 90°C に加熱して樹脂組成物を作製した。また、室温にて 5 日間経過後、この樹脂組成物を用いて、実施例 1 と同様にリプレグおよび積層板を作製した。ゲル化時間、有機リン化合物の反応率、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の無溶剤下での相溶性および積層板の特性を評価し、結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 7 】

比較例 2、3

比較例 1 と同じ配合、同じ工程により樹脂組成物を作製した。ゲル化時間および有機リン化合物の反応率を測定し、比較例 1 と併せてそのバラツキを確認した。

【 0 0 3 8 】

比較例 4

表 1 に示す配合で樹脂組成物を作製したが、有機リン化合物として、式 2 に示す構造とは異なるトリフェニルホスフェートを使用し、組成物の配合時の温度は 34°C であった。また、室温にて 5 日経過後、この樹脂組成物からリプレグおよび積層板を作製した。ワニスゲル化時間、有機リン化合物の反応率、エポキシ

樹脂とアミン系硬化剤の無溶剤下での相溶性、および積層板特性を表2に示す。

【0039】

【表1】

表1(単位:質量部)

原材料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
エポキシ樹脂A	50.00	50.00	50.00	50.00	30.00	100.00	100.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
エポキシ樹脂B					20.00			50.00					
エポキシ樹脂C					50.00								
エポキシ樹脂D	50.00	50.00	50.00	50.00	3.07	5.31	4.50	4.07	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
アミン系硬化剤A	3.65	3.65	3.65	3.24	3.07	5.31	4.50	4.07	3.65	3.65	3.65	3.65	3.65
有機リン化合物A	14.94	14.94	14.94	14.98	14.86	15.14	15.02	14.96	14.94	14.94	14.94	14.94	15.03
有機リン化合物B													
2-メトキシエタノール	97.59	97.59	97.59	97.21	97.05	98.88	98.12	97.71	90.09	97.59	97.59	97.59	85.33
2E4MZ	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.01	0.01	0.01	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水酸化アルミニウム	79.26	79.26	79.26	78.95	78.82	80.30	79.69	79.36	54.87	79.26	79.26	79.26	69.30
911C									9.15				

【0040】

【表2】

表2

特性項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹ゲル化時間(秒)	280	278	282	320	350	184	196	207	184	198	261	172	315
細 (標準偏差)		1.63									37.37		
配合温度(℃)	35	37	35	34	32	38	37	38	35	90	91	90	34
反応率(%)	0.13	0.14	0.11	0.09	0.08	0.12	0.09	0.08	0.12	7.31	3.52	8.22	0.01
物 アミン系硬化剤析出	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
物 離脱性(UL-94)	V-0	—	—	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	—	—	V-0
銅箔引き剥がし強さ(kN/m)	1.42	—	—	1.48	1.57	1.40	1.45	1.53	1.31	1.37	—	—	1.45
銅箔引剥がし温度(℃)	134	—	—	131	139	158	162	163	131	133	—	—	124
層 絶縁抵抗 常態	0.4×10^{13}	—	—	5.2×10^{13}	7.2×10^{13}	4.1×10^{13}	4.5×10^{13}	5.7×10^{13}	6.2×10^{13}	5.8×10^{13}	—	—	6.5×10^{13}
板 (Ω) 煮沸(2時間)後	9.8×10^{11}	—	—	2.1×10^{12}	3.5×10^{12}	8.8×10^{11}	9.5×10^{11}	1.2×10^{12}	8.2×10^{11}	8.9×10^{11}	—	—	6.4×10^{11}
絶縁はんだ耐熱性*	〇〇〇	—	—	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇	—	—	〇××
耐薬品性 外観(JIS法)**	異常なし	—	—	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	—	—	異常なし
重量減少率(%)***	0.05	—	—	0.06	0.03	0.04	0.08	0.05	0.04	0.03	—	—	2.85

注) * 121℃でプレジヤークラフター4時間処理後260℃にほんだ浸漬20秒

** 3%水酸化ナトリウム40℃3分浸漬

*** 2%水酸化ナトリウム90℃2時間浸漬

【 0 0 4 1 】

表 2 より、例示した全ての実施例において、十分な難燃性を保持しつつ吸湿はんだ耐熱性、銅箔引き剥がし強さ、ガラス転移温度、絶縁抵抗等の特性が良好な積層板が得られることが確認された。特に、実施例 6 ～ 8 において優れた積層板特性が得られている。また、実施例 1 ～ 3 と比較例 1 ～ 3 のゲル化時間を比較すると、実施例は樹脂組成物のゲル化時間の標準偏差が小さく、樹脂の硬化性が安定していることが確認された。一方、配合時の温度を 9 0 ℃ に高めた比較例 1 ～ 3 は、ゲル化時間の標準偏差が大きく、硬化性が安定しないといえる。また、本発明の構造を有しない有機リン化合物を配合した比較例 4 は、吸湿はんだ耐熱性が目標とする特性を満足していない。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の樹脂組成物は、ハロゲン系難燃剤を含まずに十分な難燃性を有し、耐熱性、耐薬品性が良好で、かつ配合時に、エポキシ樹脂が反応で消費されて反応安定性や硬化性に問題を生じないものである。この樹脂組成物を使用した作製した積層板は、良好な積層板特性を有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤を含まずに十分な難燃性を有し、耐熱性、耐薬品性が良好で、かつ配合時に、エポキシ樹脂が反応で消費されて反応安定性や硬化性に問題を生じないような樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂、アミン系硬化剤、式 1 に示す構造の有機リン化合物および有機溶剤を含む樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂と前記有機リン化合物とを 5 0 ℃ 以下の温度で配合する樹脂組成物である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日	1993年 7月27日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
氏 名	日立化成工業株式会社